

DERIVATE DES BOROLS

IX *. (η^5 -BOROL)METALL-KOMPLEXE VON RUTHENIUM, OSMIUM UND RHODIUM

G.E. HERBERICH*, W. BOVELETH, B. HESSNER, M. HOSTALEK, D.P.J. KÖFFER
und M. NEGELE

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Professor-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen (B.R.D.)*

(Eingegangen den 28. Juli 1986)

Summary

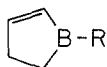
Dehydrogenating complexation of borolenes with carbonyls ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$), Wilkinson's catalyst ($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$) and related compounds ($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$, $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$), and (η^6 -arene)ruthenium complexes ($\text{Ru}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)$, $[\text{Ru}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$, $[\text{Ru}(\eta\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Cl}_2]_2$) leads to the (η^5 -borole)metal complexes of Ru, Os, and Rh. Inter alia, the preparation of the complexes $\text{Ru}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BR})$ ($\text{R} = \text{Ph}$, OMe , Me), $\text{Os}(\text{CO})_3\text{L}$ ($\text{L} = \eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BPh}$), $\text{MHCIL}(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Ru}$, Os), $\text{RhCIL}(\text{PPh}_3)_2$, and $\text{RuL}(\eta\text{-C}_6\text{R}_6)$ ($\text{R} = \text{H}$, Me) is described. The structures of $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_2$ and $\text{RhCIL}(\text{PPh}_3)_2$ have been determined by X-ray diffraction analysis.

Zusammenfassung

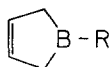
Dehydrierende Komplexierung von Borolenen mit Carbonylen ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$), Wilkinsons Katalysator ($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$) und verwandten Verbindungen ($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$, $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$) und (η^6 -Aren)ruthenium-Komplexen ($\text{Ru}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)$, $[\text{Ru}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$, $[\text{Ru}(\eta\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Cl}_2]_2$) eröffnet einen Zugang zu (η^5 -Borol)metal-Komplexen von Ru, Os und Rh. Unter anderem wird die Darstellung der Komplexe $\text{Ru}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BR})$ ($\text{R} = \text{Ph}$, OMe , Me), $\text{Os}(\text{CO})_3\text{L}$ ($\text{L} = \eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BPh}$), $\text{MHCIL}(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Ru}$, Os), $\text{RhCIL}(\text{PPh}_3)_2$ und $\text{RuL}(\eta\text{-C}_6\text{R}_6)$ ($\text{R} = \text{H}$, Me) beschrieben. Die Strukturen von $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_2$ und $\text{RhCIL}(\text{PPh}_3)_2$ sind durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt worden.

* Für VIII. Mitteilung siehe Lit. 1.

Die dehydrierende Komplexierung von 2-Borolenen (I) und 3-Borolenen (II) [2] mit geeigneten Übergangsmetall-Verbindungen bietet einen allgemeinen Zugang zu (η^5 -Borol)metall-Komplexen [3,4]. Nachdem wir bereits über dehydrierende Komplexierungen mit Carbonylmetallen von Mn, Fe und Co [3] sowie mit dem Cramerschen Komplex $[\text{Rh}(\eta\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ [4,5] berichtet haben, beschreiben wir hier einige dehydrierende Komplexierungen mit Verbindungen von Ru, Os und Rh.



(I)



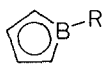
(II)

(a, R = Ph; b, R = OMe; c, R = Me)

Ergebnisse

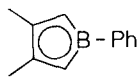
Dehydrierende Komplexierung mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$

Wie schon kurz mitgeteilt [6], reagiert $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit 1-Phenyl-3-borolen (IIa) in Toluol bei 90°C unter langsamer dehydrierender Komplexierung (6 d) zu Tricarbonyl[η^5 -(1-phenylborol)]ruthenium (IIIa). Die Umsetzung des thermisch beständigeren 2-Borolens Ia bei möglichst hohen Konzentrationen ist effizienter und ergibt sehr gute Ausbeuten. Die Reaktion des 1-Methoxy-2-borolens Ib mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ist, wie das früher auch im System Ib/ $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ beobachtet worden ist [3], von Umverteilungsreaktionen und Ringöffnung begleitet und ergibt IIIb nur mit mässiger Ausbeute. IIIb kann am Bor-Atom erwartungsgemäss nucleophil substituiert werden [7] und ergibt mit Al_2Me_6 die Methyl-Verbindung IIIc. Wir haben nebenbei auch 3,4-Dimethyl-1-phenyl-3-borolen [8] im NMR-Rohr zum 3,4-Dimethyl-Derivat IV von IIIa umgesetzt; die Methyl-Gruppen verlangsamen die Komplexbildung erheblich. Schliesslich reagiert auch $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ mit IIa bei noch höheren Temperaturen und liefert (in einer nicht im Detail ausgearbeiteten Reaktion) den Osmium-Komplex V.



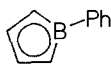
Ru
(CO)₃

III



Ru
(CO)₃

IV



Os
(CO)₃

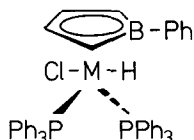
V

Dehydrierende Komplexierung mit Wilkinsons Katalysator und verwandten Substraten

Der Wilkinsonsche Katalysator $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ [9] und verwandte Komplexe der Platinmetalle haben alle mehr oder minder die Fähigkeit, Wasserstoff zu übertragen und Olefine zu isomerisieren. So werden 3-Borolene in der Regel zu 2-Borolenen isomerisiert [2]. Als Stopp-Komplexe findet man z.B. mit dem Cramerschen Komplex (η^5 -Borol)metall-Komplexe, deren Bildung durch basische Medien wie Tetrahydrofuran und Diethylether begünstigt wird [5].

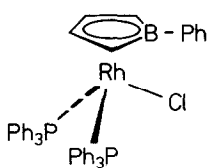
Der Phosphan-Komplex $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ [10] isomerisiert IIa bei Raumtemperatur zu Ia [2]. Beim Erhitzen in Dimethoxyethan folgt auf die schnelle

Isomerisierung eine sehr langsame dehydrierende Komplexierung und Bildung des (η^5 -Borol)hydridoruthenium-Komplexes VI. Der gleiche Komplex wird auch erhalten, wenn $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ [11] eingesetzt wird; die erzielte Ausbeute an VI betrug jedoch nur 44%. Der homologe Osmium-Komplex $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ [12] liefert völlig analog die (η^5 -Borol)hydridoosmium-Verbindung VII.



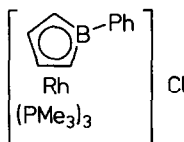
(VI, M = Ru; VII, M = Os)

Der Wilkinsonsche Katalysator $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ [9] isomerisiert IIa im ^1H -NMR-Experiment (Stoffmengenverhältnis 1/100, in C_6D_6 , 4 d, 70% Umsatz) bei 70°C langsam und unter Verlust der katalytischen Aktivität. In siedendem Dimethoxyethan wird sehr langsam und praktisch quantitativ der (η^5 -Borol)rhodium-Komplex VIII gebildet. VIII fällt aus Lösungen zumeist pulvrig an; aus CH_2Cl_2 -haltigen Lösungsmittelgemischen erhält man ein gut kristallisierendes CH_2Cl_2 -Solvat IX, das sich für die Strukturbestimmung eignete. Mit Trimethylphosphan bildet VIII glatt das Salz X, dessen Kation auch in $[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BPh})][\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BPh})_2]$ [4] vorliegt.



(VIII)

(IX $\equiv$ VIII $\cdot$ CH_2Cl_2)



(X)

Dehydrierende Komplexierung mit (η -Aren)ruthenium-Komplexen

Bei unseren frühesten Versuchen zur dehydrierenden Komplexierung von Borolenen haben wir (η -Aren)ruthenium-Komplexe nach vier verschiedenen Methoden mit IIa umgesetzt.

Die thermische Reaktion von $\text{Ru}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)/\text{Ia}$ oder IIa in Benzol bei 160°C liefert in mässigen Ausbeuten (η -Benzol)[η^5 -(1-phenylborol)]ruthenium (XI) [6]; bei der für die Zersetzung und damit Aktivierung des $\text{Ru}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)$ notwendigen hohen Temperatur geht das Borolen teilweise durch Zersetzung verloren.

$[\text{Ru}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$ isomerisiert IIa in siedendem Tetrahydrofuran langsam zu Ia und bildet im Verlauf von einer Woche geringe Mengen (5%) von XI, dazu unter anderem einen Zweikernkomplex $(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}[\mu\text{-(}\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{B-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{)}]\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BPh})$. Umsetzungen von $[\text{Ru}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$ mit dem Amin-Addukt IIa $\cdot$ NMe_3 in THF oder mit dem Borata-3-cyclopenten-Salz $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_6\text{BHPH}]$ ($\delta(^{11}\text{B}) - 12.5$ ppm, $^1J(^{11}\text{B-}^1\text{H})$ 70 Hz), nach einem allgemeinen Verfahren [13] in situ aus IIa/ LiBu^t in THF erzeugt, liefern ebenfalls geringe Mengen von XI. Die

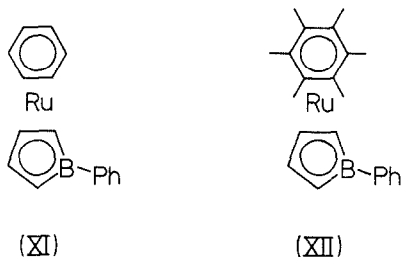
TABELLE 1

PRÄPARATIVE DATEN UND C,H-ANALYSEN

Komplex		Molmasse (g/mol)	MS ^a	Analysen (Gef. (ber.)(%))		Farbe	Schmp./Zers. (°C)
				C	H		
IIIa [6]	C ₁₃ H ₉ BO ₃ Ru	325.1	326	47.95 (48.03)	2.93 (2.79)	fast weiss	40–41 / > 250
IIIb	C ₈ H ₇ BO ₄ Ru	279.0	280	34.38 (34.44)	2.59 (2.53)	fast farblos	≈ – 35 / – ^b
IIIc	C ₈ H ₇ BO ₃ Ru	263.0	264	36.57 (36.53)	2.73 (2.68)	farblos	≈ – 50 / – ^b
IV	C ₁₅ H ₁₃ BO ₃ Ru	353.1	352	50.95 (51.02)	3.80 (3.71)	weiss	110–111 / – ^b
V	C ₁₃ H ₉ BO ₃ Os	414.2	416	37.68 (37.70)	2.28 (2.19)	weiss	56–57 / > 250
VI	C ₄₆ H ₄₀ BClP ₂ Ru	802.1	– ^c	68.67 (68.88)	4.95 (5.03)	gelb	233–235 / – ^b
VII	C ₄₆ H ₄₀ BClP ₂ Os	891.2	892	61.88 (61.99)	4.53 (4.52)	gelb	240–242 / – ^b
VIII	C ₄₆ H ₃₉ BClP ₂ Rh	802.9	– ^c	68.63 (68.81)	4.80 (4.90)	gelb	217–219 / – ^b
X	C ₁₉ H ₃₆ BClP ₃ Rh	506.6	– ^c	44.98 (45.05)	7.03 (7.16)	gelb	217–219 / – ^b
XI [6]	C ₁₆ H ₁₅ BRu	319.2	320	60.13 (60.21)	4.71 (4.74)	blassgelb	157–158 ^d
XII	C ₂₂ H ₂₇ BRu	403.3	404	65.43 (65.51)	6.72 (6.75)	bräunlich gelb	230–231 ^d

^a Massenzahl der häufigsten Isotopenkombination des Molekül-Ions. ^b Nicht beobachtet. ^c Wegen thermischer Zers. nicht beobachtet. ^d Schmilzt unter Zers.

letztenannte Variante liefert mit [Ru(η-C₆Me₆)Cl₂] den robusten (η-Hexamethylbenzol)ruthenium-Komplex XII und als Nebenprodukt die bekannte Verbindung Ru(η³-C₄H₇)(η-C₆Me₆)Cl [14] in etwa gleichen Mengen (30%); offenbar findet eine elektrophile Ringöffnung am Borata-3-cyclopenten-Ion statt.

*Konstitution und Spektren*

In Tabelle 1 sind einige präparative und analytische Daten der neuen Verbindungen zusammengestellt und in Tabelle 2 ihre NMR-Daten aufgeführt. Tabelle 3 enthält die ν(CO)-Frequenzen der Komplexe III–V und zum Vergleich die Daten von Fe(CO)₃(η⁵-C₄H₄BPh) [3].

TABELLE 2
 ^1H -, ^{11}B - UND ^{31}P -NMR-SPEKTREN

Komplex	$\delta(^1\text{H})^a$		sonstige Gruppen	$\delta(^{11}\text{B})^b$	$\delta(^{31}\text{P})^c$	Solvens
	Borol-Ring					
	2-H,5-H	3-H,4-H				
IIIa	3.90m(2H)	5.60m(2H)	7.61m(2H _o), 7.28m(2H _m , H _p)	21.4		CD ₂ Cl ₂
IIIb	2.98m(2H)	5.34m(2H)	3.48s(OMe)	28.3		CD ₂ Cl ₂
IIIc	3.40m(2H)	5.50m(2H)	0.43s(Me)	22.8		CD ₂ Cl ₂
IV	3.93m(2H)	—	7.56m(2H _o), 7.22m(2H _m , H _p), 2.26s(2Me)	18		CD ₃ COCd ₃
V	3.99m(2H)	5.56m(2H)	7.58m(2H _o), 7.28m(2H _m , H _p)	19.5		CD ₂ Cl ₂
VI	3.43m(2H)	5.41m(2H)	7.42–6.95m(7Ph), –11.5t(RuH) ^d	9.4	36.0	CD ₂ Cl ₂
VII	3.70m(2H)	4.50m(2H)	7.70–6.90m(7Ph), –14.5t(OsH) ^e	9.0	–1.1	CD ₂ Cl ₂
VIII	3.61m(2H)	4.50m(2H)	7.95–6.90m(7Ph)	32	24.8d ^f	CD ₂ Cl ₂
X	4.02m(2H)	5.33m(2H)	7.54m(2H _o), 7.19m(2H _m , H _p), 1.56m(3PMe ₃)	25.2	–10.0d ^g	CD ₂ Cl ₂
XI	3.96m(2H)	4.92m(2H)	7.52m(2H _o), 7.12m(2H _m , H _p), 5.40s(C ₆ H ₆)	13.5		CD ₃ COCd ₃
XII	3.55m(2H)	4.55m(2H)	7.60m(2H _o), 7.30m(2H _m , H _p), 2.02s(C ₆ Me ₆)	14		CDCl ₃

^a δ -Werte (ppm), gegen int. TMS, 80 MHz. ^b δ -Werte (ppm), gegen ext. BF₃·OEt₂. ^c δ -Werte (ppm), gegen ext. 80-proz. H₃PO₄. ^d $^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ 21.6 Hz. ^e $^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ 24.2 Hz. ^f $^1J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P})$ 139.8 Hz. ^g $^1J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P})$ 129.2 Hz.

TABELLE 3

 $\nu(\text{CO})$ -FREQUENZEN

Komplex	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	Solvens
$\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BPh})$ [3]	2064, 2007, 1998	Pentan
IIIa	2082, 2023, 2011	Hexan
V	2079, 2013, 2002	Pentan
IIIb	2079, 2019, 2009	Hexan
IIIc	2076, 2013, 2007	Hexan
IV	2078, 2020, 2000	Pentan

Die allgemeinen Aspekte der Konstitutionsermittlung von C-unsubstituierten (η^5 -Borol)metall-Verbindungen sind in vorangegangenen Arbeiten ausführlich dargestellt worden [3,4,15], so dass wir uns hier auf wenige Bemerkungen beschränken können. Für die Komplexe III–V nehmen wir die gleiche Grundzustandskonformation mit einer Carbonyl-Gruppe auf Deckung mit dem Bor-Atom des Borol-Rings an, die wir in $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BPh})$ röntgenographisch gefunden haben [3] und die für diese Verbindung rechnerisch erhalten worden ist [16]. Die Komplexe VI–VIII zeigen im NMR-Spektrum äquivalente PPh_3 -Liganden und effektive C_s -Symmetrie der Borol-Liganden. Zur vollständigen Festlegung der Struktur haben wir von VI und IX eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Die Strukturen von VI und IX

VI und IX kristallisieren als Van der Waals-Kristalle. Die Figuren 1 und 2 zeigen die Koordinationssphäre der Zentralatome, während die Phenyl-Gruppen der PPh_3 -Liganden wegen der besseren Übersichtlichkeit weggelassen sind. Das Ergebnis der Strukturlösungen ist in den Tabellen 4–7 zusammengefasst.

In VI besitzt das Ruthenium eine pseudooktaedrische Koordinationssphäre. Das hydridische Wasserstoff-Atom, welches in der Strukturbestimmung nicht gefunden werden konnte, muss dabei die *trans*-Position zum Chlor-Atom einnehmen. Die Rotationsstellung des Oktaederfragments $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_2$ relativ zum Borol-Liganden ist so, dass der hydridische Wasserstoff auf Deckung mit dem Bor-Atom steht. Bei IX hat man dagegen eine verzerrt tetragonal pyramidale Koordination um das Rhodium, wobei das Chlor-Atom in der pseudoaxialen Position und damit auf Deckung mit dem Bor-Atom steht.

Die Lage der Metall-Atome relativ zum Borol-Ring erkennt man, indem man alle beteiligten Atome auf die beste Ebene durch die vier Borol-C-Atome projiziert. Die Azentrität der Metal–Ligand-Bindung (engl.: slip distortion) beträt in VI 10.5 und in IX 11.5 pm, während in den anderen bisher beschriebenen Strukturen mit monofacial gebundenen η^5 -Borol-Liganden geringere Azentritäten beobachtet worden sind, nämlich 6.9 pm in $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BPh})$ [3] und 5.7 bzw. 5.8 pm in $\mu\text{-(}\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BMe)-[Co(}\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BMe)]}_2$ [1]. Der hohe Raumanspruch der PPh_3 -Gegenliganden dürfte die wesentliche Ursache für die erhöhte Azentrität sein.

Die Borol-Liganden sind längs der Linie C(1)–C(4) gefaltet, so dass sich der Metall–Bor-Abstand vergrößert. Diese Faltung beträgt in VI 1.5° und in IX 6.2°; in $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BPh})$ [3] hat man 6.1° und in $\mu\text{-(}\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BMe)-[Co(}\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BMe)]}_2$ [1] 3.7 bzw. 4.4°. Für den bemerkenswerten Unterschied zwischen VI

(Fortsetzung s. S. 319)

TABELLE 4

DIE ATOMKOORDINATEN UND TEMPERATURKOEFFIZIENTEN ^a VON VI

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Ru	0.24857(1)	0.48397(1)	0.24447(1)				
Cl	0.10731(3)	0.40654(3)	0.19611(3)				
C(1)	0.3166(1)	0.4289(1)	0.3575(1)	H(1)	0.3044	0.4549	0.4130
C(2)	0.2657(1)	0.3621(1)	0.3171(1)	H(2)	0.2086	0.3277	0.3369
C(3)	0.3013(1)	0.3461(1)	0.2445(1)	H(3)	0.2745	0.2976	0.2020
C(4)	0.3754(1)	0.4024(1)	0.2371(1)	H(4)	0.4137	0.4050	0.1881
B	0.3931(1)	0.4600(2)	0.3104(1)				
C(11)	0.4793(1)	0.5191(1)	0.3372(1)				
C(12)	0.5536(2)	0.5187(2)	0.2962(2)	H(12)	0.5527	0.4779	0.2451
C(13)	0.6300(2)	0.5688(3)	0.3202(2)	H(13)	0.6872	0.5669	0.2872
C(14)	0.6335(2)	0.6202(2)	0.3827(2)	H(14)	0.6919	0.6615	0.3992
C(15)	0.5632(2)	0.6196(2)	0.4257(2)	H(15)	0.5668	0.6591	0.4777
C(16)	0.4871(2)	0.5695(2)	0.4037(1)	H(16)	0.4324	0.5696	0.4395
P(1)	0.26110(3)	0.54802(3)	0.12370(2)				
C(111)	0.3459(1)	0.6366(1)	0.1163(1)				
C(112)	0.4121(2)	0.6542(2)	0.1743(1)	H(112)	0.4174	0.6126	0.2252
C(113)	0.4727(2)	0.7250(2)	0.1688(2)	H(113)	0.5244	0.7380	0.2153
C(114)	0.4668(2)	0.7781(2)	0.1041(2)	H(114)	0.5118	0.8347	0.1003
C(115)	0.4035(2)	0.7586(2)	0.0450(2)	H(115)	0.4003	0.7985	-0.0068
C(116)	0.3431(2)	0.6887(2)	0.0499(2)	H(116)	0.2936	0.6743	0.0021
C(121)	0.1636(1)	0.6046(1)	0.0726(1)				
C(122)	0.1402(1)	0.6899(1)	0.0992(1)	H(122)	0.1801	0.7202	0.1474
C(123)	0.0666(2)	0.7351(2)	0.0640(2)	H(123)	0.0483	0.8003	0.0852
C(124)	0.0162(2)	0.6973(2)	0.0017(2)	H(124)	-0.0414	0.7331	-0.0259
C(125)	0.0390(2)	0.6148(2)	-0.0250(2)	H(125)	-0.0007	0.5855	-0.0739
C(126)	0.1129(1)	0.5684(2)	0.0101(1)	H(126)	0.1306	0.5033	-0.0118
C(131)	0.2918(1)	0.4625(1)	0.0545(1)				
C(132)	0.2397(2)	0.3839(1)	0.0449(1)	H(132)	0.1840	0.3741	0.0787
C(133)	0.2590(2)	0.3186(2)	-0.0076(1)	H(133)	0.2173	0.2590	-0.0155
C(134)	0.3310(2)	0.3294(2)	-0.0497(2)	H(134)	0.3461	0.2783	-0.0905
C(135)	0.3839(2)	0.4054(2)	-0.0398(2)	H(135)	0.4408	0.4136	-0.0726
C(136)	0.3643(2)	0.4725(2)	0.0126(1)	H(136)	0.4062	0.5320	0.0201
P(2)	0.15836(3)	0.59197(3)	0.30085(2)				
C(211)	0.1567(1)	0.5621(1)	0.4021(1)				
C(212)	0.1113(2)	0.4833(2)	0.4190(1)	H(212)	0.0762	0.4443	0.3732
C(213)	0.1109(2)	0.4553(2)	0.4942(2)	H(213)	0.0751	0.3946	0.5069
C(214)	0.1558(2)	0.5041(2)	0.5527(1)	H(214)	0.1541	0.4825	0.6114
C(215)	0.2027(2)	0.5802(2)	0.5369(1)	H(215)	0.2408	0.6166	0.5828
C(216)	0.2013(2)	0.6106(2)	0.4617(2)	H(216)	0.2354	0.6726	0.4498
C(221)	0.0371(1)	0.6065(1)	0.2726(1)				
C(222)	-0.0178(1)	0.6408(2)	0.3262(1)	H(222)	0.0107	0.6528	0.3845
C(223)	-0.1071(2)	0.6596(2)	0.3056(2)	H(223)	-0.1479	0.6869	0.3475
C(224)	-0.1451(1)	0.6436(2)	0.2317(2)	H(224)	-0.2154	0.6584	0.2157
C(225)	-0.0926(1)	0.6086(1)	0.1780(1)	H(225)	-0.1224	0.5954	0.1203
C(226)	-0.0016(1)	0.5904(1)	0.1981(1)	H(226)	0.0391	0.5637	0.1559
C(231)	0.1981(1)	0.7098(1)	0.3048(1)				
C(232)	0.1395(2)	0.7820(1)	0.2909(1)	H(232)	0.0684	0.7700	0.2766
C(233)	0.1727(2)	0.8712(2)	0.2956(2)	H(233)	0.1271	0.9273	0.2843
C(234)	0.2622(3)	0.8865(2)	0.3143(2)	H(234)	0.2872	0.9549	0.3191
C(235)	0.3207(2)	0.8153(2)	0.3271(2)	H(235)	0.3918	0.8280	0.3414
C(236)	0.2894(2)	0.7276(2)	0.3220(1)	H(236)	0.3363	0.6721	0.3313

(fortgesetzt)

TABELLE 4 (Fortsetzung)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ru	2.923(6)	2.514(5)	3.336(6)	0.031(5)	-0.352(4)	0.088(5)
Cl	3.90(2)	3.68(2)	5.98(3)	-0.57(2)	-1.04(2)	-0.28(2)
C(1)	4.34(9)	4.4(1)	4.15(9)	0.85(8)	-0.71(7)	1.04(7)
C(2)	4.9(1)	3.50(9)	5.9(1)	0.19(8)	-0.84(9)	1.68(8)
C(3)	5.4(1)	2.77(8)	6.4(1)	0.91(8)	-1.40(9)	-0.43(8)
C(4)	3.94(9)	4.07(9)	5.0(1)	1.27(7)	-0.53(7)	-0.62(8)
B	3.7(1)	4.2(1)	4.1(1)	0.78(8)	-0.64(8)	-0.04(8)
C(11)	3.60(9)	4.9(1)	4.65(9)	0.64(8)	-0.57(7)	-0.32(8)
C(12)	4.8(1)	12.5(3)	7.8(2)	-2.0(1)	1.5(1)	-4.4(2)
C(13)	4.8(1)	16.5(4)	11.3(3)	-3.3(2)	2.4(2)	-5.1(3)
C(14)	4.9(1)	10.6(2)	11.6(2)	-2.1(1)	-0.2(1)	-3.8(2)
C(15)	6.3(2)	11.0(2)	8.6(2)	-1.6(2)	-0.5(1)	-4.8(2)
C(16)	4.9(1)	8.7(2)	6.1(1)	-0.8(1)	0.3(1)	-2.6(1)
P(1)	3.19(2)	3.00(2)	3.26(2)	-0.20(2)	-0.28(2)	-0.06(2)
C(111)	3.46(8)	3.49(8)	4.18(9)	-0.33(6)	0.28(7)	-0.14(7)
C(112)	5.9(1)	8.1(2)	4.2(1)	-3.5(1)	0.31(9)	-0.4(1)
C(113)	7.4(2)	10.9(2)	6.0(1)	-5.7(2)	1.7(1)	-2.9(1)
C(114)	6.6(2)	4.8(1)	10.2(2)	-2.3(1)	3.3(1)	-1.4(1)
C(115)	5.4(1)	6.6(2)	11.4(2)	-0.8(1)	0.9(1)	4.6(2)
C(116)	4.6(1)	7.0(2)	7.6(2)	-1.2(1)	-0.5(1)	3.2(1)
C(121)	3.20(8)	4.07(9)	3.72(8)	-0.25(6)	-0.24(6)	0.56(7)
C(122)	4.6(1)	4.4(1)	5.5(1)	0.66(8)	-0.28(9)	0.41(9)
C(123)	5.2(1)	5.1(1)	8.0(2)	1.2(1)	0.1(1)	1.8(1)
C(124)	4.5(1)	6.9(2)	9.0(2)	0.2(1)	-0.9(1)	3.9(1)
C(125)	5.9(1)	8.7(2)	6.9(2)	-0.5(1)	-3.1(1)	1.3(1)
C(126)	5.1(1)	5.7(1)	5.5(1)	0.0(1)	-1.71(9)	-0.1(1)
C(131)	4.12(9)	4.22(9)	3.81(8)	0.30(7)	-0.30(7)	-0.63(7)
C(132)	5.7(1)	4.4(1)	5.1(1)	-0.43(9)	0.04(9)	-1.03(9)
C(133)	6.6(1)	4.6(1)	6.7(1)	0.3(1)	-0.8(1)	-1.7(1)
C(134)	6.7(2)	6.8(2)	7.3(2)	1.2(1)	-0.2(1)	-3.4(1)
C(135)	6.2(2)	9.3(2)	8.7(2)	-0.4(1)	2.4(1)	-4.1(2)
C(136)	5.0(1)	7.0(2)	7.0(1)	-0.8(1)	1.3(1)	-2.7(1)
P(2)	3.35(2)	2.86(2)	3.72(2)	-0.08(2)	0.26(2)	0.07(2)
C(211)	4.02(9)	3.85(9)	4.06(9)	0.25(7)	0.57(7)	0.31(7)
C(212)	5.2(1)	5.4(1)	5.4(1)	-0.7(1)	0.73(9)	1.0(1)
C(213)	6.9(2)	6.5(1)	6.8(2)	-0.6(1)	1.3(1)	2.4(1)
C(214)	9.0(2)	7.6(2)	4.6(1)	0.5(1)	1.1(1)	1.8(1)
C(215)	9.8(2)	6.6(2)	4.2(1)	-0.1(1)	0.0(1)	-0.3(1)
C(216)	7.1(1)	4.8(1)	4.3(1)	-0.4(1)	0.33(9)	-0.10(8)
C(221)	3.57(8)	3.27(8)	4.90(9)	0.25(6)	0.52(7)	0.49(7)
C(222)	4.8(1)	5.3(1)	5.4(1)	1.20(9)	1.33(9)	0.67(9)
C(223)	4.6(1)	5.7(1)	7.4(1)	1.5(1)	2.0(1)	1.4(1)
C(224)	3.8(1)	5.0(1)	9.3(2)	0.79(9)	0.8(1)	2.0(1)
C(225)	4.3(1)	4.6(1)	7.0(1)	0.13(8)	-0.65(9)	0.7(1)
C(226)	3.69(9)	3.69(9)	5.2(1)	0.10(7)	0.17(7)	0.36(8)
C(231)	5.4(1)	3.05(8)	4.26(9)	-0.36(7)	1.05(8)	-0.20(7)
C(232)	7.2(1)	3.3(1)	7.5(2)	0.3(1)	1.4(1)	0.3(1)
C(233)	11.0(2)	3.0(1)	10.9(2)	0.1(1)	2.6(2)	0.1(1)
C(234)	12.7(3)	3.9(1)	11.4(3)	-2.8(2)	4.3(2)	-1.5(1)
C(235)	7.6(2)	5.7(2)	11.5(2)	-2.8(1)	2.3(2)	-1.9(2)
C(236)	5.6(1)	4.2(1)	7.5(1)	-1.24(9)	1.1(1)	-1.2(1)

^a Form des Temperaturfaktors: $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11}) + \dots 2hka^*b^*U_{12} + \dots]$. U_{ij} in 10^4 pm^2 .

TABELLE 5

INTRAMOLEKULARE ABSTÄNDE (pm), BINDUNGSWINKEL (°) UND WEITERE STRUKTURDATEN VON VI

Ru–C(1)	228.2(2)	B–C(1)	154.6(3)	B–C(1)–C(2)	109.5(2)
Ru–C(2)	220.8(2)	C(1)–C(2)	139.4(3)	C(1)–C(2)–C(3)	109.4(2)
Ru–C(3)	218.8(2)	C(2)–C(3)	145.0(3)	C(2)–C(3)–C(4)	110.3(2)
Ru–C(4)	225.9(2)	C(3)–C(4)	140.1(3)	C(3)–C(4)–B	108.8(3)
Ru–B	236.6(2)	C(4)–B	154.3(3)	C(4)–B–C(1)	102.0(2)
		B–C(11)	158.5(3)	C(1)–B–C(11)	128.8(2)
				C(4)–B–C(11)	128.1(2)
Ru–Cl	247.0(0)			Cl–Ru–P(1)	91.3(0)
Ru–P(1)	234.5(0)			Cl–Ru–P(2)	87.5(0)
Ru–P(2)	237.0(0)			P(1)–Ru–P(2)	101.9(0)

Faltung des Borol-Rings um die Linie C(1)–C(4): 1.5°

Vertikale Auslenkung des B-Atoms aus der Ebene [C(1) ... C(4)]: 2.6 pm

Azentrizität der Metall–Ligand-Bindung: 10.5 pm

Verdrillung der *B*-Phenyl-Gruppe bezüglich der Ebene [C(1),B,C(4)]: 14.3°

und IX könnten sterische Ursachen bestimmend sein, indem der kleine Hydrid-Ligand die sehr kleine Faltung in VI ermöglicht. In diesem Zusammenhang weisen wir auf eine weitere Besonderheit der beiden Hydrido-Komplexe VI und VII hin. Beide zeigen in ihren ^{11}B -NMR-Spektren mit $\delta(^{11}\text{B})$ 9.4 bzw. 9.0 ppm Resonanzen ausserhalb des Erwartungsbereichs für monofacial gebundene η^5 -Borol-Liganden (28–13.5 ppm, vgl. Tabelle 2). Man könnte hier eine M–H–B-Dreizentrenwechsel-

(Fortsetzung s. S. 322)

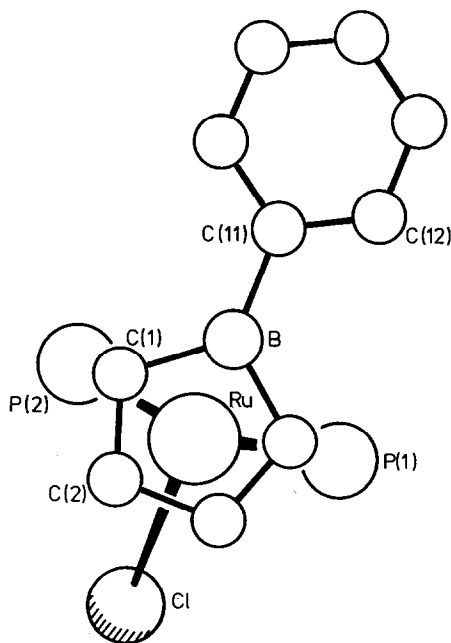


Fig. 1. Die Struktur von VI.

TABELLE 6

DIE ATOMKOORDINATEN UND TEMPERATURKOEFFIZIENTEN ^a VON IX

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Rh	0.17276(2)	0.20281(2)	0.37785(1)				
Cl(1)	0.28447(6)	0.26361(6)	0.49144(4)				
C(1)	0.1017(3)	0.0797(3)	0.3920(2)	H(1)	0.0380	0.0757	0.4135
C(2)	0.0924(4)	0.0968(3)	0.3209(2)	H(2)	0.0202	0.1060	0.2797
C(3)	0.1937(4)	0.1000(3)	0.3124(2)	H(3)	0.2092	0.1093	0.2634
C(4)	0.2694(4)	0.0892(3)	0.3771(2)	H(4)	0.3520	0.0950	0.3866
B	0.2163(4)	0.0679(3)	0.4327(3)				
C(11)	0.2668(4)	0.0416(3)	0.5105(2)				
C(12)	0.2067(5)	0.0184(3)	0.5530(3)	H(12)	0.1233	0.0170	0.5309
C(13)	0.2513(6)	−0.0027(3)	0.6228(3)	H(13)	0.2027	−0.0179	0.6547
C(14)	0.3605(6)	−0.0044(3)	0.6516(3)	H(14)	0.3958	−0.0211	0.7057
C(15)	0.4211(5)	0.0153(4)	0.6109(3)	H(15)	0.5046	0.0125	0.6320
C(16)	0.3741(4)	0.0390(3)	0.5415(3)	H(16)	0.4233	0.0562	0.5104
P(1)	0.24043(7)	0.29758(7)	0.31299(5)				
C(111)	0.2524(3)	0.4098(3)	0.3356(2)				
C(112)	0.1721(4)	0.4652(3)	0.3018(2)	H(112)	0.1047	0.4415	0.2620
C(113)	0.1784(5)	0.5494(3)	0.3187(3)	H(113)	0.1156	0.5911	0.2923
C(114)	0.2631(6)	0.5811(4)	0.3684(4)	H(114)	0.2674	0.6474	0.3807
C(115)	0.3425(5)	0.5282(4)	0.4027(4)	H(115)	0.4091	0.5534	0.4423
C(116)	0.3383(4)	0.4423(4)	0.3871(3)	H(116)	0.4011	0.4012	0.4146
C(121)	0.1746(3)	0.3033(3)	0.2189(2)				
C(122)	0.2060(4)	0.3619(3)	0.1771(2)	H(122)	0.2688	0.4051	0.2002
C(123)	0.1551(5)	0.3637(4)	0.1052(2)	H(123)	0.1797	0.4077	0.0726
C(124)	0.0740(4)	0.3097(4)	0.0761(2)	H(124)	0.0348	0.3117	0.0206
C(125)	0.0424(4)	0.2530(4)	0.1172(2)	H(125)	−0.0216	0.2110	0.0939
C(126)	0.0920(3)	0.2495(3)	0.1879(2)	H(126)	0.0667	0.2048	0.2197
C(131)	0.3732(3)	0.2663(3)	0.3165(2)				
C(132)	0.4449(4)	0.2511(4)	0.3815(3)	H(132)	0.4218	0.2570	0.4280
C(133)	0.5468(4)	0.2281(5)	0.3870(3)	H(133)	0.6023	0.2176	0.4377
C(134)	0.5768(4)	0.2187(4)	0.3282(3)	H(134)	0.6554	0.2005	0.3327
C(135)	0.5068(4)	0.2325(3)	0.2640(3)	H(135)	0.5300	0.2259	0.2176
C(136)	0.4049(4)	0.2553(3)	0.2589(2)	H(136)	0.3495	0.2645	0.2079
P(2)	0.02586(7)	0.27713(6)	0.38301(5)				
C(211)	−0.0830(3)	0.2561(2)	0.3058(2)				
C(212)	0.0955(3)	0.3020(3)	0.2445(2)	H(212)	−0.0453	0.3551	0.2452
C(213)	−0.1708(4)	0.2808(3)	0.1828(2)	H(213)	−0.1778	0.3162	0.1358
C(214)	−0.2376(4)	0.2136(3)	0.1816(2)	H(214)	−0.2986	0.1984	0.1343
C(215)	−0.2253(4)	0.1668(3)	0.2412(2)	H(215)	−0.2748	0.1132	0.2399
C(216)	−0.1491(3)	0.1884(3)	0.3033(2)	H(216)	−0.1415	0.1520	0.3499
C(221)	−0.0228(3)	0.2420(3)	0.4546(3)				
C(222)	0.0433(4)	0.2000(3)	0.5117(2)	H(222)	0.1224	0.1871	0.5136
C(223)	0.0075(4)	0.1747(4)	0.5663(3)	H(223)	0.0585	0.1414	0.6103
C(224)	−0.0940(5)	0.1924(4)	0.5641(3)	H(224)	−0.1221	0.1716	0.6060
C(225)	−0.1588(4)	0.2361(4)	0.5091(3)	H(225)	−0.2369	0.2510	0.5083
C(226)	−0.1229(3)	0.2613(3)	0.4541(2)	H(226)	−0.1735	0.2961	0.4108
C(231)	0.0225(3)	0.3907(2)	0.3953(2)				
C(232)	−0.0669(4)	0.4381(3)	0.3643(2)	H(232)	−0.1342	0.4085	0.3286
C(233)	−0.0690(4)	0.5226(3)	0.3792(3)	H(233)	−0.1379	0.5589	0.3541
C(234)	0.0148(5)	0.5619(3)	0.4254(3)	H(234)	0.0120	0.6283	0.4364
C(235)	0.1022(4)	0.5153(3)	0.4573(2)	H(235)	0.1678	0.5453	0.4942
C(236)	0.1071(3)	0.4300(3)	0.4426(2)	H(236)	0.1765	0.3944	0.4678
C(0)	0.5666(7)	0.4509(6)	0.3259(5)	H(011)	0.5575	0.3903	0.3476
Cl(01)	0.6353(2)	0.4366(2)	0.2670(2)	H(012)	0.4912	0.4761	0.2980
Cl(02)	0.6234(3)	0.5162(3)	0.3914(2)				

TABELLE 6 (Fortsetzung)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Rh	3.02(1)	3.41(1)	2.60(1)	0.16(1)	1.02(1)	0.14(1)
Cl(1)	2.67(4)	4.35(5)	2.46(4)	0.42(4)	0.21(3)	0.63(4)
C(1)	5.2(2)	3.5(2)	4.8(2)	-0.5(2)	1.8(2)	-0.1(2)
C(2)	5.7(3)	3.8(2)	4.2(2)	-0.0(2)	1.1(2)	-0.9(2)
C(3)	6.7(3)	4.1(2)	4.6(2)	1.4(2)	2.6(2)	-0.1(2)
C(4)	5.0(2)	4.9(3)	5.2(2)	1.7(2)	2.3(2)	0.7(2)
B	5.7(3)	3.4(2)	4.9(3)	0.5(2)	2.0(2)	0.2(2)
C(11)	6.5(3)	3.3(2)	4.5(2)	0.4(2)	2.0(2)	0.6(2)
C(12)	8.4(4)	4.5(3)	6.2(3)	-0.1(3)	2.7(3)	1.1(2)
C(13)	12.8(5)	4.8(3)	5.8(3)	-0.1(3)	4.3(4)	1.7(2)
C(14)	12.5(6)	5.0(3)	4.9(3)	0.5(3)	0.1(3)	1.2(2)
C(15)	7.7(4)	8.4(4)	5.9(3)	0.3(3)	0.3(3)	1.2(3)
C(16)	6.8(3)	6.0(3)	5.0(3)	0.8(3)	1.5(2)	1.1(2)
P(1)	2.97(4)	4.17(5)	2.91(4)	-0.01(4)	0.98(3)	0.45(4)
C(111)	4.5(2)	4.5(2)	4.1(2)	-0.9(2)	2.1(2)	-0.2(2)
C(112)	6.1(3)	4.3(2)	4.9(2)	0.4(2)	2.8(2)	0.4(2)
C(113)	9.4(4)	4.7(3)	7.4(4)	0.6(3)	5.2(3)	1.2(3)
C(114)	11.8(5)	5.5(3)	9.7(5)	-2.8(4)	7.5(4)	-1.7(3)
C(115)	8.5(4)	8.2(4)	8.6(4)	-3.8(4)	4.0(4)	-3.9(4)
C(116)	5.5(3)	7.4(4)	6.2(3)	-1.7(3)	1.9(2)	-1.5(3)
C(121)	4.1(2)	4.5(2)	2.9(2)	0.7(2)	1.1(1)	0.2(2)
C(122)	5.8(3)	5.6(3)	3.9(2)	0.6(2)	1.9(2)	1.0(2)
C(123)	9.0(4)	7.6(4)	3.8(2)	2.4(3)	3.1(3)	2.0(2)
C(124)	7.4(3)	8.0(4)	3.1(2)	1.1(3)	0.7(2)	-0.3(2)
C(125)	5.8(3)	7.3(3)	3.6(2)	0.6(3)	0.0(2)	-0.7(2)
C(126)	3.7(2)	5.9(3)	3.8(2)	0.5(2)	0.5(2)	0.0(2)
C(131)	3.0(2)	4.5(2)	4.4(2)	0.2(2)	1.4(2)	0.7(2)
C(132)	4.0(2)	11.1(5)	5.4(3)	1.8(3)	1.8(2)	2.8(3)
C(133)	3.8(3)	12.4(5)	7.7(4)	1.7(3)	1.8(3)	3.2(4)
C(134)	3.7(2)	7.6(4)	9.0(4)	1.0(2)	2.7(3)	1.2(3)
C(135)	5.1(3)	6.4(3)	7.2(3)	0.2(2)	3.2(3)	-0.9(3)
C(136)	4.8(2)	5.2(3)	5.1(2)	0.0(2)	2.1(2)	-0.5(2)
P(2)	2.84(4)	3.40(5)	2.76(4)	-0.18(4)	0.85(3)	-0.20(4)
C(211)	3.1(2)	3.9(2)	3.2(2)	-0.1(2)	1.0(1)	-0.4(2)
C(212)	4.4(2)	4.4(2)	3.6(2)	-0.5(2)	0.9(2)	0.2(2)
C(213)	5.3(3)	5.4(3)	3.3(2)	-0.3(2)	0.3(2)	0.0(2)
C(214)	5.0(3)	6.2(3)	4.4(2)	-0.7(2)	-0.1(2)	-0.7(2)
C(215)	5.2(3)	6.4(3)	4.4(2)	-2.2(2)	0.2(2)	-0.6(2)
C(216)	4.5(2)	4.9(3)	3.5(2)	-1.2(2)	1.0(2)	0.0(2)
C(221)	4.0(2)	4.3(2)	3.0(2)	-0.5(2)	1.5(2)	-0.6(2)
C(222)	5.1(2)	5.5(3)	3.9(2)	-0.3(2)	2.1(2)	0.3(2)
C(223)	7.7(3)	7.8(4)	4.1(2)	-0.3(3)	2.8(2)	0.8(2)
C(224)	7.8(4)	10.6(5)	4.8(3)	-2.6(3)	4.0(3)	-0.8(3)
C(225)	4.8(3)	11.2(5)	5.3(3)	-1.9(3)	3.0(2)	-2.0(3)
C(226)	4.0(2)	7.7(3)	4.2(2)	-0.4(2)	1.6(2)	-0.8(2)
C(231)	3.9(2)	3.5(2)	3.3(2)	-0.1(2)	1.3(2)	-0.1(2)
C(232)	5.3(3)	5.4(3)	4.7(2)	1.1(2)	0.3(2)	-0.6(2)
C(233)	8.2(4)	4.9(3)	5.6(3)	2.7(3)	1.2(3)	0.2(2)
C(234)	9.8(4)	3.8(2)	4.9(3)	-0.0(3)	3.1(3)	-0.7(2)
C(235)	7.0(3)	4.4(2)	4.4(2)	-1.5(2)	2.2(2)	-1.4(2)
C(236)	4.5(2)	4.8(2)	3.7(2)	-0.6(2)	1.6(2)	-0.6(2)
C(0)	10.9(6)	12.2(7)	13.6(7)	-1.8(6)	2.2(6)	1.4(6)
Cl(01)	15.0(2)	14.9(2)	15.0(2)	-4.1(2)	7.2(2)	0.8(2)
Cl(02)	15.8(3)	38.9(6)	21.9(4)	-10.0(4)	8.4(3)	-11.5(4)

^a Form des Temperaturfaktors: $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots 2hka^*b^*U_{12} + \dots)]$; U_{ij} in 10^4 pm^2 .

TABELLE 7

INTRAMOLEKULARE ABSTÄNDE (pm), BINDUNGSWINKEL ($^{\circ}$), UND WEITERE STRUKTURDATEN VON IX

Rh–C(1)	223.6(4)	B–C(1)	152.8(6)	B–C(1)–C(2)	109.0(4)
Rh–C(2)	213.7(4)	C(1)–C(2)	142.6(6)	C(1)–C(2)–C(3)	109.6(4)
Rh–C(3)	217.2(5)	C(2)–C(3)	143.5(7)	C(2)–C(3)–C(4)	109.7(4)
Rh–C(4)	223.1(5)	C(3)–C(4)	140.0(6)	C(3)–C(4)–B	109.4(4)
Rh–B	240.0(5)	C(4)–B	154.5(8)	C(4)–B–C(1)	101.9(4)
		B–C(11)	156.2(6)	C(1)–B–C(11)	129.1(5)
				C(4)–B–C(11)	129.0(4)
Rh–Cl(1)	251.6(1)			Cl(1)–Rh–P(1)	91.8(0)
Rh–P(1)	235.6(1)			Cl(1)–Rh–P(2)	92.7(0)
Rh–P(2)	234.3(1)			P(1)–Rh–P(2)	100.6(0)
C(O)–Cl(O1)	173(1)	C(O)–Cl(O2)	167(1)	Cl(O1)–C(O)–Cl(O2)	114.2(6)

Faltung des Borol-Rings um die Linie C(1)–C(4): 6.2°

Vertikale Auslenkung des B-Atoms aus der Ebene [C(1) ... C(4)]: 10.5 pm

Azentrität der Metall–Ligand-Bindung: 11.5 pm

Verdrillung der B-Phenyl-Gruppe bezüglich der Ebene [C(1), B, C(4)]: 4.1°

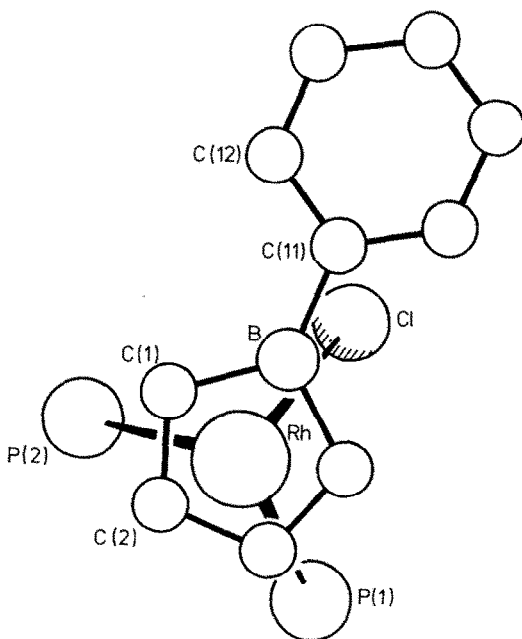


Fig. 2. Die Struktur von IX.

wirkung (M = Ru, Os) erwägen, jedoch geben die übrigen Daten dieser Verbindungen bisher keine weiteren Hinweise auf diese Möglichkeit.

Diskussion

Dehydrierende Komplexierungen von Borolenen lassen sich nach unseren bisherigen Erfahrungen im wesentlichen mit zwei Gruppen metallorganischer Substrate

bewirken, nämlich zum ersten mit den Carbonylmetallen von V [17], Mn, Fe, Co, Ru und Os sowie zum zweiten mit verschiedensten Komplexen der Platinmetalle Ru, Os, Rh und Ir [18], aber nicht von Pd und Pt. Zwei begrenzende Faktoren sind erkennbar. Wenn die zur Aktivierung des metallorganischen Substrats notwendige Temperatur zu hoch wird, werden die Borolene durch Zersetzung verbraucht, und die Ausbeuten sinken; Beispiele hierfür bieten die Synthesen von IIIb und XI. Bei starker Positivierung des Zentralmetalls tritt Ringöffnung als Nebenreaktion ein, wie die Bildung des Nebenprodukts $\text{Ru}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\eta\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Cl}$ bei der Synthese von XII zeigt. Dass wir mit Verbindungen wie $\text{M}(\eta\text{-1,5-COD})\text{Cl}_2$ mit $\text{M} = \text{Pd}$ und Pt keine dehydrierenden Komplexierungen realisieren konnten, dürfte hierin begründet sein.

Experimentelles

Alle Versuche wurden mithilfe der üblichen Schlenktechnik unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach gängigen Vorschriften gereinigt, getrocknet und von Sauerstoff-Spuren befreit.

Tricarbonyl[η^5 -(1-phenylborol)]ruthenium (IIIa)

Ein Gemisch von 1.00 g (1.56 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, 2.25 g (15.8 mmol) Ia und 0.5 ml Toluol wird 5 h auf 120–125°C erhitzt. Das Carbonyl geht langsam in Lösung, Carbonmonoxid wird entwickelt (ca. 30 ml), die Lösung wird rotorangefarben. Abziehen alles Flüchtigen bei 40–60°C/10⁻⁶ bar, Chromatographie an einer kurzen Säule von Al_2O_3 (7% H_2O) in Hexan, Einengen und Kühlen auf -70°C liefert 1.25 g (3.85 mmol; 82%) gelbliche, fast weisse Kristallnadeln von IIIa; Schmp. 40–41°C, keine Zers. < 250°C, luftbeständig, in Pentan löslich.

MS: $m/e(I_{\text{rel}})$ 326 (30; M^+), 298 (38; $M^+ - \text{CO}$), 270 (33; $M^+ - 2\text{CO}$), 242 (100; $M^+ - 3\text{CO}$), 240 (77; 242 - H_2).

Tricarbonyl[η^5 -(1-methoxyborol)]ruthenium (IIIb)

2.84 g (4.44 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und 7.7 g (80 mmol) Ib [2] in 15 ml Toluol werden unter Rühren 6 h auf 110–120°C erhitzt. Abziehen alles Flüchtigen bei 20°C/20 mbar und Umkondensieren bei 40°C/10⁻⁴ bar liefert ein Kondensat, das nach seinem ¹H-NMR-Spektrum ein 1/1-Gemisch von IIIb und von Komplexen III mit $\text{R} = \text{Bu}$ und $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ (vgl. Vorschrift 2 in Lit. 3) ist. Bei der Chromatographie an Al_2O_3 (7% H_2O ; Säule 15 cm lang, 20 mm weit) werden mit Pentan zunächst die Nebenprodukte eluiert; sodann eluiert man mit Pentan/Ether-Gemisch (4/1) IIIb als schwach gelbliche Zone. Vorsichtiges Abziehen des Eluens und erneutes Umkondensieren liefert 1.27 g (4.55 mmol; 34%) fast farbloses, flüssiges IIIb; luftempfindlich, in allen gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich.

MS: $m/e(I_{\text{rel}})$ 280 (36; M^+), 252 (62; $M^+ - \text{CO}$), 224 (48; $M^+ - 2\text{CO}$), 196 (100; $M^+ - 3\text{CO}$), 166 (59; 196 - CH_2O).

Tricarbonyl[η^5 -(1-methylborol)]ruthenium (IIIc)

0.96 g (3.44 mmol) IIIb in 10 ml Hexan werden bei -78°C mit Al_2Me_6 in Hexan (3 ml, 2.5-molar, 15 mmol AlMe_3) versetzt, unter Rühren langsam erwärmt und 24 h bei 40–45°C gehalten. Hydrolyse bei -78°C mit feuchtem Al_2O_3 , Filtrieren durch Al_2O_3 , vorsichtiges Abziehen des Solvens und Umkondensieren bei 20°C/10⁻⁴ bar

ergibt 0.46 g (1.75 mmol; 51%) farbloses, flüssiges IIIc, bei -30°C weisse Kristalle; luftempfindlich, in allen gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich.

MS: $m/e(I_{\text{rel}})$ 264 (35; M^+), 236 (43; $M^+ - \text{CO}$), 208 (37; $M^+ - 2\text{CO}$), 180 (100; $M^+ - 3\text{CO}$), 178 (83; $180 - \text{H}_2$).

Tricarbonyl[η^5 -(3,4-dimethyl-1-phenylborol)]ruthenium (IV)

In einem NMR-Rohr werden 3,4-Dimethyl-1-phenyl-3-borolen, dargestellt in Analogie zur Synthese von Ib [2,8], und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ im Stoffmengenverhältnis $> 6/1$ in wenig Mesitylen 24 d auf 140°C erhitzt. Abziehen alles Flüchtigen, Chromatographie an wenig Al_2O_3 (4% H_2O) mit Pentan, Einengen bis zur Sättigung und langsames Kühlen auf -78°C ergibt weisse Kristalle von IV, Schmp. 110 – 111°C .

MS: $m/e(I_{\text{rel}})$ 354 (33; M^+), 326 (35; $M^+ - \text{CO}$), 298 (41; $M^+ - 2\text{CO}$), 270 (100; $M^+ - 3\text{CO}$), 135 (20; $M^{2+} - 3\text{CO}$).

Tricarbonyl[η^5 -(1-phenylborol)]osmium (V)

Ein Gemisch von 0.78 g (0.86 mmol) $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ und 5.0 g (35 mmol) Ia wird 21 h auf 150°C erhitzt. Abziehen alles Flüchtigen bei 40 – $60^{\circ}\text{C}/10^{-6}$ bar und Chromatographie an Al_2O_3 (7% H_2O) mit Pentan/Ether-Gemisch (5/1) ergibt ein gelbes Eluat und auf der Säule eine nicht untersuchte gelbe Zone. Abziehen des Eluens und zweimalige Kristallisation aus Pentan durch Kühlen auf -30°C liefert 190 mg (0.46 mmol; 18%) weisse Kristalle von V; Schmp. 56 – 57°C , keine Zers. $< 250^{\circ}\text{C}$, luftbeständig, in Pentan löslich.

MS: $m/e(I_{\text{rel}})$ 416 (100; M^+), 388 (87; $M^+ - \text{CO}$), 360 (61; $M^+ - 2\text{CO}$), 332 (97; $M^+ - 3\text{CO}$), 304 (38; ?), 166 (30; $M^{2+} - 3\text{CO}$).

Hydridochloro[η^5 -(1-phenylborol)]bis(triphenylphosphan)ruthenium (VI)

Eine Lösung von 1.50 g (1.50 mmol) $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ [10] und 0.70 g (4.9 mmol) Ia [2] in 20 ml Dimethoxyethan wird 3 d unter Rühren und Rückfluss erhitzt. Abkühlen und Übersichten mit 50 ml Ether liefert die Hauptmenge des Produkts, Einengen der Mutterlauge und erneutes Übersichten mit Ether eine weitere Fraktion. Durch Kristallisation aus Toluol/Pentan erhält man insgesamt 0.92 g (1.15 mmol; 77%) gelbe Kristalle von VI; Schmp. 233 – 235°C , luftbeständig, in Toluol und CH_2Cl_2 löslich, in Pentan unlöslich.

MS: $m/e(I_{\text{rel}})$ 504 (11; $\text{LRu}(\text{PPh}_3)^+$ mit $\text{L} = \text{C}_4\text{H}_4\text{BPh}$), 484 (76; Ru_2L_2^+), 262 (100; PPh_3^+).

Hydridochloro[η^5 -(1-phenylborol)]bis(triphenylphosphan)osmium (VII)

Eine Lösung von 1.04 g (0.99 mmol) $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ [12] und 0.77 g (5.4 mmol) Ia [2] in 25 ml Dimethoxyethan wird 3 d unter Rühren und Rückfluss erhitzt. Aufarbeitung wie für VI und Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Ether ergibt insgesamt 0.59 g (0.66 mmol; 67%) gelbe Kristalle von VII; Schmp. 240 – 242°C , luftbeständig, in Toluol und CH_2Cl_2 löslich, in Pentan unlöslich.

MS: $m/e(I_{\text{rel}})$ 892 (16; M^+), 854 (50; $M^+ - \text{HCl}$, $-\text{H}_2$), 594 (30; $\text{LOs}(\text{PPh}_3)^+$ mit $\text{L} = \text{C}_4\text{H}_4\text{BPh}$), 513 (18; ?), 262 (100; PPh_3^+).

Chloro[η^5 -(1-phenylborol)]bis(triphenylphosphan)rhodium (VIII)

Eine Lösung von 1.35 g (1.46 mmol) $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ [9] und 1.22 g (8.6 mmol) Ia [2] in 40 ml Dimethoxyethan wird 11 d unter Rühren und Rückfluss erhitzt.

Abkühlen und Übersichten mit 60 ml Ether liefert die Hauptmenge des Produkts, Einengen der Mutterlauge und erneutes Übersichten mit Ether eine weitere Fraktion. Man erhält insgesamt 1.06 g (1.32 mmol; 90%) gelbe Kristalle von VIII; Schmp. 217–219°C, luftbeständig, In Toluol und CH_2Cl_2 löslich, in Pentan unlöslich.

MS: $m/e(I_{\text{rel}})$ 626 (86; Rh_2L_3^+ mit $\text{L} = \text{C}_4\text{H}_4\text{BPh}$), 556 (34; $\text{Rh}_2\text{Cl}_2\text{L}_2^+$), 540 (83; $M^+ - \text{PPh}_3$), 521 (66; $\text{Rh}_2\text{ClL}_2^+$), 262 (100; PPh_3^+).

$[\eta^5\text{-(1-Phenylborol)}]\text{tris(trimethylphosphan)rhodium-chlorid (X)}$

Zu 0.43 g (0.54 mmol) VIII in 5 ml CH_2Cl_2 gibt man 0.2 ml PMe_3 , wobei die Farbe der Lösung von Orangegelb nach Hellgelb umschlägt, überschichtet mit 10 ml Ether und isoliert das kristalline Rohprodukt nach 1 d. Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Ether liefert 0.24 g (0.47 mmol; 88%) gelbe Kristalle von X; Schmp. 217–219°C, luftbeständig, löslich in CH_2Cl_2 , unlöslich in Ether und Pentan.

$(\eta\text{-Benzol})[\eta^5\text{-(1-phenylborol)}]\text{ruthenium (XI)}$

Darstellung und Daten siehe Lit. 6.

$[\eta\text{-(Hexamethylbenzol)}][\eta^5\text{-(1-phenylborol)}]\text{ruthenium (XII)}$

Zu 1.02 g (7.2 mmol) IIa in 20 ml THF gibt man unter Rühren bei -60°C tropfenweise LiBu^t in Pentan (4.2 ml, 1.6-molar, 6.7 mmol), erwärmt langsam auf -20°C , fügt dann bei -60°C 1.11 g (1.66 mmol) $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)]_2$ [19] zu, erwärmt auf Raumtemperatur und schliesslich 17 h unter Rückfluss. Abziehen alles Flüchtigen und Chromatographie an Al_2O_3 (4% H_2O ; Säule 8 cm lang, 15 mm weit) mit CH_2Cl_2 liefert rohes XII. Sublimation bei $140^\circ\text{C}/10^{-6}$ bar und Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Hexan liefert 380 mg (0.94 mmol; 28%) braungelbe Kristalle von XII; Schmp. 230–231°C unter Zers., luftbeständig.

MS: $m/e(I_{\text{rel}})$ 404 (100; M^+), 202 (11; M^{2+}).

RS von VI

$(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BPh})\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_2$ (VI); Mol.-Masse: 802.10 g mol $^{-1}$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), a 1491.3(2), b 1480.5(2), c 1753.4(4) pm, β 95.93(1)°; $Z = 4$; U 3.8508(8) nm 3 , $d_{\text{rönt.}}$ 1.38 g cm $^{-3}$; Absorptionskoeffizient für Mo- K_α -Strahlung μ 5.8 cm $^{-1}$.

Messung: Automatisches Vierkreisdiffraktometer CAD 4 (Fa. Enraf–Nonius, Delft/Niederlande); Mo- K_α -Strahlung (Graphit-Monochromator, λ 71.069 pm); ω – 2θ -Methode mit $0.1 < \theta < 35^\circ$; Raumtemperatur.

An einem vielﬂächigen Kristall (Durchmesser 0.6–0.7 mm) wurden 14737 Reflexe gemessen. Eine empirische Absorptionskorrektur auf der Basis von ψ -Scans wurde durchgeführt. Bei der Strukturlösung [20,21] wurden 12998 unabhängige Reflexe mit $I \geq \sigma(I)$ berücksichtigt. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, das hydridische Wasserstoffatom wurde nicht gefunden und nicht berücksichtigt, alle übrigen Wasserstoffatome wurden an berechneten Lagen ($d(\text{C-H})$ 108.0 pm, U_{eq} 5.0×10^4 pm 2) eingesetzt und mitgeführt. Bei der Verfeinerung wurden 11457 Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$ berücksichtigt; sie führte mit 460 Parametern zu $R = 0.033$ und $R_{\text{gew.}} = 0.044$, wobei $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.0002 F_o^2$ als Wichtungsschema verwendet wurde.

RS von IX

(η^5 -C₄H₄BPh)RhCl(PPh₃)₂ · CH₂Cl₂ (IX); Mol.-Masse: 887.86 g mol⁻¹; monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*n* (Nr. 14), *a* 1354.5(1), *b* 1587.7(4), *c* 2015.6(7) pm, β 107.91(2)°; *Z* = 4; *U* 4.125(1) nm³, *d*_{rönt.} 1.29 g cm⁻³; Absorptionskoeffizient für Mo-K_α-Strahlung μ 5.77 cm⁻¹.

Messung: wie für VI.

An einem quaderförmigem Kristall (0.4 × 0.5 × 0.7 mm³) wurden 12990 Reflexe gemessen. Eine empirische Absorptionskorrektur auf der Basis von ψ -Scans wurde durchgeführt. Bei der Strukturlösung [20,21] wurden 9500 unabhängige Reflexe mit $I \geq \sigma(I)$ berücksichtigt. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome wurden an berechneten Lagen (*d*(C–H) 108.0 pm, *U*_{eq} 5.0 × 10⁻⁴ pm²) eingesetzt und mitgeführt. Bei der Verfeinerung wurden 8243 Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$ berücksichtigt; sie führte mit 487 Parametern zu *R* = 0.047 und *R*_{gew.} = 0.067, wobei $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.0003F_o^2$ als Wichtungsschema verwendet wurde.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für grosszügige Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 G.E. Herberich, B. Hessner und R. Saive, *J. Organomet. Chem.*, 319 (1987) 9.
- 2 G.E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, M. Hostalek, D.P.J. Köffer, H. Ohst und D. Söhnen, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 420.
- 3 G.E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, D.P.J. Köffer, M. Negele und R. Saive, *J. Organomet. Chem.*, 308 (1986) 153.
- 4 G.E. Herberich, W. Büschges, B. Hessner und H. Lütke, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) 13.
- 5 G.E. Herberich, B. Hessner und D. Söhnen, *J. Organomet. Chem.*, 256 (1983) C23.
- 6 G.E. Herberich, B. Hessner, W. Boveleth, H. Lütke, R. Saive und L. Zelenka, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1024; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 22 (1983) 996; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1503.
- 7 G.E. Herberich, G. Greiss, H.F. Heil und J. Müller, *Chem. Commun.*, (1971) 1328; W. Siebert, R. Full, J. Edwin, K. Kinberger und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, 131 (1977) 1; G.E. Herberich, und B. Hessner, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3115.
- 8 D. Söhnen, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1984.
- 9 J.A. Osborn und G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, 10 (1967) 67; F.H. Jardine, *Progr. Inorg. Chem.*, 28 (1981) 63.
- 10 P.S. Hallam, B.R. McGarvey und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 3143.
- 11 T.A. Stephenson und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28 (1966) 945; F.H. Jardine, *Progr. Inorg. Chem.*, 31 (1984) 265.
- 12 P.R. Hoffman und K.G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 4221.
- 13 H.C. Brown, G.W. Kramer, J.L. Hubbard und S. Krishnamurthy, *J. Organomet. Chem.*, 188 (1980) 1.
- 14 M.A. Bennett, T. Huang und T.W. Turney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 312.
- 15 G.E. Herberich und H. Ohst, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 4303.
- 16 T.A. Albright, P. Hofmann und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 7546; T.A. Albright und R. Hoffmann, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 1578.
- 17 G.E. Herberich, I. Hausmann und B. Hessner, unveröffentlicht.
- 18 G.E. Herberich und B. Hessner, unveröffentlicht.
- 19 M.A. Bennett, T.W. Matheson, G.B. Robertson, A.K. Smith und P.A. Tucker, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1014.
- 20 SDP-Programm-System: B.A. Frenz, in H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningfeld und G.C. Bassi (Hrsg.), *Computing in Crystallography*, Delft University Press, Delft, 1978, S. 64.
- 21 SHELX 76-Programmsystem: G.M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, England, 1976.